

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122964

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl.

C08G 73/14
// C09D179/08
C09J179/08

(21)Application number : 11-307945

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1999

(72)Inventor : SAITO TETSUYA
TAKEUCHI KAZUMASA
KUMAKURA YOSHITOSHI

(54) METHOD FOR PRODUCING SILOXANE-CONTAINING POLYAMIDEIMIDE, SILOXANE-CONTAINING POLYAMIDEIMIDE OBTAINED THEREBY AND VARNISH CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyamideimide which has a high glass transition point and excellent heat resistance.

SOLUTION: This method for producing a polyamideimide, characterized by reacting a diamine containing a siloxanediamine with an aromatic tricarboxylic acid and its reactive derivative and then reacting the produced diimidedicarboxylic acid with a diisocyanate.

2/2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-122964
(P2001-122964A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 G 73/14		C 0 8 G 73/14	4 J 0 3 8
// C 0 9 D 179/08		C 0 9 D 179/08	B 4 J 0 4 0
C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	B 4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-307945

(22) 出願日 平成11年10月29日 (1999. 10. 29)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 齊藤 哲也

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 竹内 一雅

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シロキサン含有ポリアミドイミドの製造方法、それにより得られるシロキサン含有ポリアミドイミド並びにそれを含むワニス

(57) 【要約】

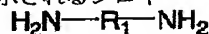
【課題】 ガラス転移点の高い、耐熱性に優れたポリアミドイミドの製造方法を提供する。

【解決手段】 シロキサンジアミンを含有するジアミンと、芳香族トリカルボン酸及びその反応性誘導体を反応させてジイミドジカルボンを製造し、これとジイソシアネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミドの製造方法。

【特許請求の範囲】

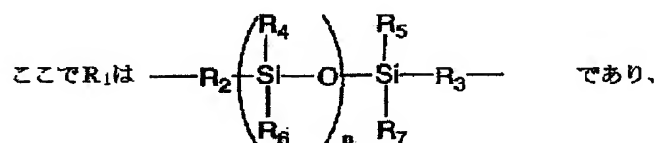
【請求項1】 シロキサンジアミンを含有するジアミンと、芳香族トリカルボン酸及びその反応性誘導体を反応させてジイミドジカルボンを製造し、これとジイソシアネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミドの製造方法。

【請求項2】 (A) 一般式(1式)で示されるシロキ



サンジアミンと (B) 一般式(2式)で示される芳香族ジアミンの混合物 (A/B=99.9/0.1~0.1/99.9モル比) と無水トリメリット酸を反応させてジイミドジカルボン酸を製造し、これと一般式(3式)で示される芳香族ジイソシアネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミドの製造方法。

【化1】 (1式)

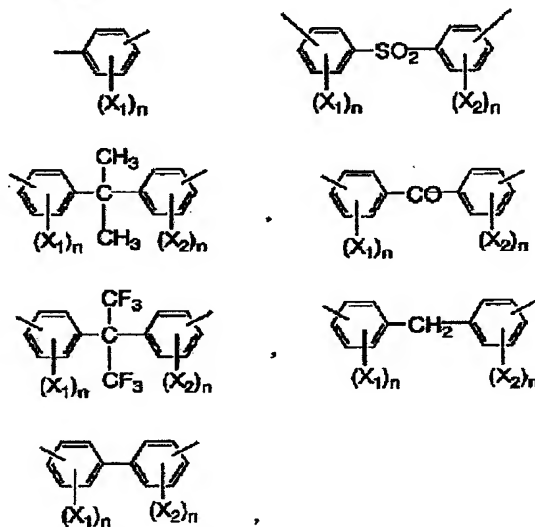


式中R₂、R₃は2価の有機基を示し、R₄~R₇はアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基を示し、nは1~50の整数を示す。

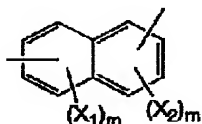
【化2】



ここでR₈は



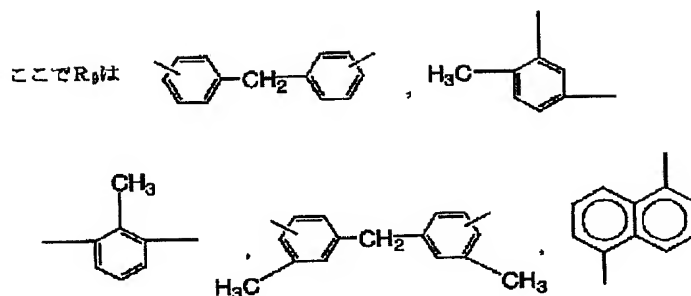
または



であり、

式中X₁、X₂は同じでも異なってもよく、水素、ハロゲン、炭素数1~4のアルキル基のいずれかを示し、nは1~4の整数、mは1~3の整数を示す。

【化3】

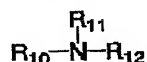


である。

【請求項3】 ジイミドジカルボン酸をジイソシアネートと反応させる際に、塩基性触媒の存在下で行うことを特徴とする請求項1ないし2に記載のポリアミドイミドの製造方法。

【請求項4】 塩基性触媒として一般式(4式)で示されるトリアルキルアミンを用いることを特徴とする請求項3に記載のポリアミドイミドの製造方法。

【化4】



(4式)

ここでR₁₀～R₁₂は炭素数1～8のアルキル基を示す。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の製造方法により得られるポリアミドイミド。

【請求項6】 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の製造方法により得られるポリアミドイミドを含むワニス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シロキサンジアミンを含有するジアミンと、芳香族トリカルボン酸及びその反応性誘導体を反応させてジイミドジカルボンを製造し、これとジイソシアネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミドの製造方法、それにより得られるポリアミドイミド及びそれを含むワニスに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミドイミドは体積抵抗、絶縁破壊強度などの電気特性に優れた樹脂であり、近年、配線板をはじめ、各種用途に使われている。ポリアミドイミドは、通常、無水トリメリット酸と芳香族ジイソシアネートとの反応によるイソシアネート法で合成されるか、芳香族ジアミンとトリメリット酸クロライドとの反応による酸クロライド法で合成されている。イソシアネート法では、工業的に製造され市販されている芳香族ジイソシアネートの種類が少なく制限されるために製造できるポリアミドイミドも制限されてしまい特性に幅を持たせることができにくい。一方、酸クロライド法は、副生成す

るHClを脱離する行程が必要となり、これを除去する等の精製コストが必要となり、高価になるという問題を抱えている。特開平3-181511号公報には、芳香族トリカルボン酸無水物とエーテル結合を有するジアミンとを反応させ、次いで、ジイソシアネートを反応させる2段階法を特徴とするポリアミドイミドの製造方法が提案されている。また、特開平4-182466号公報には、芳香族ジアミンと無水トリメリット酸を反応させ純度の高いジイミドジカルボン酸を製造する方法が提案されている。この方法を用いて製造したジイミドジカルボン酸とジイソシアネートを反応させれば、種類の多い芳香族ジアミンをそのまま使用することができ、酸クロライド法のようにHClが副生成することなく、容易にポリアミドイミドが合成できること、また、副生成物が少なく十分な分子量のポリアミドイミドが合成できることなどが考えられる。

【0003】一方、ポリジメチルシロキサンはイオン性が高く凝集力の大きな主鎖と、非イオン性で凝集力が弱い側鎖から構成されており、ポリマ同士の相互作用しかない状況では主鎖のシロキサン結合を内側に向けたらせん構造をとることが知られている。ポリマにシロキサン骨格を導入するとシロキサン部分のらせん構造によりポリマー分子の占める空間が大きくなり樹脂のガス透過率が高くなることが知られている。また、シロキサン骨格は熱振動が激しい反面、シロキサン骨格同士の相互作用

30

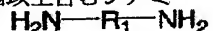
40

50

が小さいことから、樹脂の弾性率、可とう性などの改質を行うことが期待できる。そのため、耐熱性高分子にシロキサン構造を工業的に有利なイソシアネート法で導入することが出来れば、種々の特性を持つ耐熱性高分子を得ることや、一般に高沸点の溶剤を使用して合成されるポリアミドイミドの乾燥効率を高めることが期待できる。さらに、シロキサン構造は可とう性に富む柔軟な構造を持つため、一般に溶解性の悪いポリアミドイミドなどのポリマーに導入できれば、溶解性を向上させることも期待できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来より、耐熱性や電気特性に優れた樹脂であるポリアミドイミドに、シロキサン構造を導入して、弾性率や可とう性および溶解性を改善するとともに、乾燥効率を高めた樹脂の開発が行われてきた。特開平3-189127号公報には、芳香族トリカルボン酸無水物と芳香族ジイソシアネートと、ジアミノシロキサンを重縮合させることにより、シロキサン含有ポリアミドイミドを合成することが提案されている。しかし、この方法で得られる樹脂はフィルム成形性に劣るため、フィルムが脆く、またガラス転移温度も低いため、耐熱性も十分でない。また、特開平4-264003号公報には、芳香族ジカルボン酸あるいは芳香族トリカルボン酸とジアミノシロキサンとを重縮合させて、シロキサン含有ポリアミドあるいはシロキサン含有ポリアミドイミドが合成されているが、この反応には縮合剤を必要とすること、また、副生するHClを完全に除去することは困難であること、さらに副反応によってモノマーおよびオリゴマーが混入することから、各種特性面、とりわけ体積抵抗や、吸湿後の絶縁抵抗などの電気特性面で十分でない。特開平11-130831には、これらの欠点を改良し、芳香族環を3個以上含むジアミ



ンとシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を非プロトン性極性溶媒中で水と共沸可能な炭化水素とともに反応させ、副生成する水を留去することで、溶解性の高い芳香族ジイミドジカルボン酸を合成し、さらにこのものとジイソシアネートを反応させることで高分子量のポリアミドイミドが合成されている。しかしながら、この方法によって得られたシロキサン含有ポリアミドイミドも主鎖中にエーテル結合を有するため、ガラス転移温度を十分に高くすることはできず、このため耐熱性に劣る。本発明は、上記の欠点を解消すべく、ガラス転移点の高い、耐熱性に優れたポリアミドイミドの製造方法、それにより得られるポリアミドイミド及びそれを含むワニスを提供することを目的とした。

【0005】

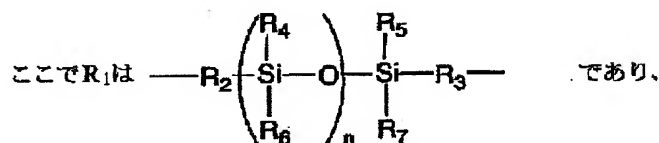
【課題を解決するための手段】本発明者は上記の欠点を解消すべく、ガラス転移点が高く、耐熱性に優れた樹脂の合成を鋭意検討した結果、本発明に到達した。本発明は、シロキサンジアミンを含有するジアミンと、芳香族トリカルボン酸及びその反応性誘導体を反応させてジイミドジカルボンを製造し、これとジイソシアネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミドの製造方法である。

【0006】また、本発明は(A)一般式(1式)で示されるシロキサンジアミンと(B)一般式(2式)で示される芳香族ジアミンの混合物(A/B=99.9/0.1~0.1/99.9モル比)と無水トリメリット酸を反応させてジイミドジカルボン酸を製造し、これと一般式(3式)で示される芳香族ジイソシアネートを反応させると好ましいポリアミドイミドの製造方法である。

【0007】

【化5】

(1式)



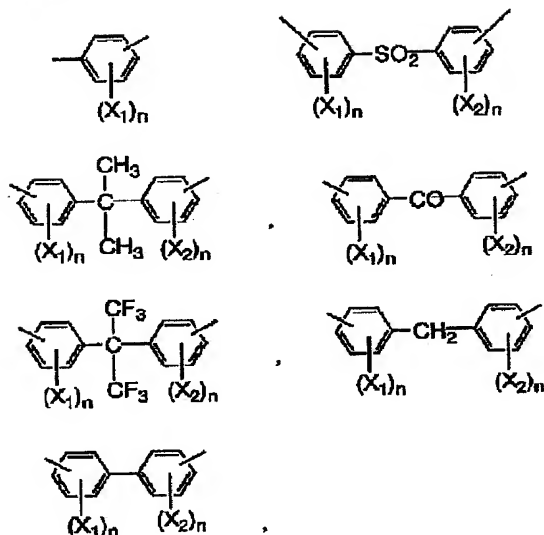
式中R₂、R₃は2価の有機基を示し、R₄~R₇はアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基を示し、nは1~50の整数を示す。

【0008】

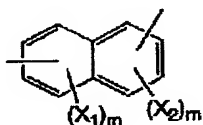
【化6】



ここで R_8 は



または



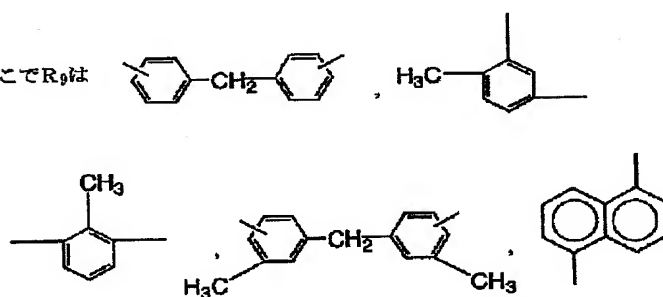
であり、

式中 X_1, X_2 は同じでも異なってもよく、水素、ハロゲン、炭素数1~4のアルキル基のいずれかを示し、 n は1~4の整数、 m は1~3の整数を示す。

【0009】



ここで R_9 は



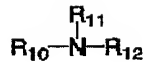
である。

【0010】さらに本発明は、ジイミドジカルボン酸をジイソシアネートと反応させる際に、塩基性触媒の存在下で行うと好ましいポリアミドイミドの製造方法である。また、本発明は塩基性触媒として一般式(4式)で示されるトリアルキルアミンを用いると好ましいポリアミドイミドの製造方法である。また、本発明は前述のポ

リアミドイミドの製造方法により得られるポリアミドイミドである。また、本発明は前述のようにして得られるポリアミドイミドを含むワニスである。

【0011】

【化8】



(4式)

ここで $R_{10} \sim R_{12}$ は炭素数1～8のアルキル基を示す。

【0012】

【発明の実施の形態】耐熱性や電気特性に優れた樹脂であるポリアミドイミドに、シロキサン構造を導入すると、弾性率や可とう性、及び溶解性が改善出来るとともに、一般に高沸点の溶媒を用いて合成されるこれらの樹脂の乾燥効率を高めることが出来る。本発明ではシロキサンジアミンを含有するジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させ、反応生成物としてジイミドジカルボン酸を得た後、次の段階でジイソシアネートと反応させることで、電気特性、耐熱性、乾燥効率など、いずれの特性にも優れた樹脂を製造できることを見いだした。本発明は、シロキサンジアミンを含有するジアミンと、芳香族トリカルボン酸及びその反応性誘導体を反応させてジイミドジカルボンを製造し、これとジイソシアネートを反応させることを特徴とするポリアミドイミドの製造方法である。

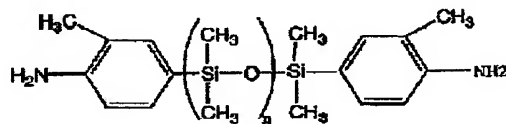
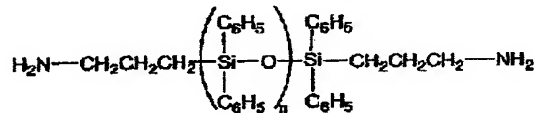
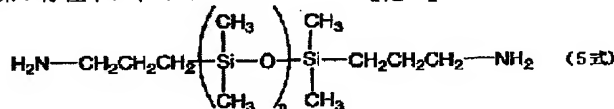
【0013】本発明においては、ジアミンの混合物の合計モル数に対し1.80～2.20倍モル量の無水トリメリット酸を反応させて、ジイミドジカルボン酸を合成すると好ましい。このジイミドジカルボン酸を製造するに際し、非プロトン性極性溶媒の存在下に、50～90

℃で反応させ、さらに非プロトン性極性溶媒の0.1～0.5(10重量%～50重量%)重量比で芳香族炭化水素を投入し、120～180℃で反応を行う。反応終了後は芳香族炭化水素は蒸留などにより除去し、続いてジイソシアネートと反応させてシロキサン含有ポリアミドイミドを製造するが、生成したポリアミドイミドは前記の非プロトン性極性溶媒に溶解し、溶媒のワニスとして製品とすることができる。

【0014】本発明で用いるシロキサンジアミンとしては一般式(1式)で表されるものが用いられる。このようなシロキサンジアミンとしては(5式)で示すものが挙げられ、これらの中でもジメチルシロキサン系両末端アミンであるアミノ変性反応性シリコンオイルKF-8010(アミン当量450)、X-22-161A(アミン当量840)、X-22-161B(アミン当量1500)、以上信越化学工業株式会社製商品名、BY16-853(アミン当量650)、BY16-853B(アミン当量2200)、以上東レダウコーニングシリコン株式会社製商品名などが市販品として挙げられる。

【0015】

【化9】



(nは1～50の整数を示す)

【0016】本発明で用いる一般式(2式)で示される芳香族ジアミンとしてはm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-(テトラクロロ)フェニレンジアミン、p-(テトラクロロ)フェニレンジアミン、m-(テトラブromo)フェニレンジアミン、p-(テトラブromo)フェニレンジアミン、m-トリイレンジアミン、p-トリイレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-メチレンジアニリン、3,3'-メチレンビス

(テトラブromo)アニリン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-メチレンビス(テトラブromo)アニリン、4,4'-エチレンジアニリン、4,4'-イソプロピリレンジアニリン、3,3'-カルボニルジアニリン、4,4'-カルボニルジアニリン、3,3'-スルホニルジアニリン、4,4'-スルホニルジアニリン、1,4'-ナフタレンジアミン、1,5'-ナフタレンジアミン、2,6'-ナフタレンジアミン、2,2'-ビス(4'-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が例示でき、単独またはこれらを組み合わせて用いることが出来る。また、3,3-ジアミノジフェニルエーテル、4,4-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンなどのジアミンについても単独またはこれらを組み合わせて用いることが出来る。特にm-トルイレンジアミンは分子構造が非対称であり、生成したポリマーの溶解性がよいことのため好ましい。

【0017】これらのシロキサジアミンと芳香族ジアミンの混合物を無水トリメリット酸(以下、TMAと略す)と反応させる。本発明の製造方法で用いる溶媒は、ジアミン及びTMAと反応しない有機溶媒であり、使用する溶媒の種類は重要である。本発明で使用する溶媒としては、生成した樹脂の溶解性に優れる非プロトン性極性溶媒が好ましい。このような非プロトン性極性溶媒として、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、4-ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサン等が例示できる。イミド化反応には、高温を有するため沸点の高い、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略す)が、特に好ましい。これらの溶媒中に含まれる水分量はTMAが水和して生成するトリメリット酸により、十分に反応が進行せず、ポリマーの分子量低下の原因になるため0.2重量%以下で管理されていることが好ましい。また、本発明で使用する溶媒の量は、特に制限されないが、ジアミンと無水トリメリット酸をあわせた重量の割合が、多いと無水トリメリット酸の溶解性が低下し十分な反応が行えなくなることや、低いと工業的製造法として不利であることから、10重量%~70重量%の範囲になることが好ましい。

【0018】本発明では、水の効率的除去のため、水と共沸可能な芳香族炭化水素を非プロトン性極性溶媒溶媒中に添加して反応させると好ましい。水と共沸可能な芳香族炭化水素として、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が例示でき、特に沸点が比較的低く、作業環境上有害性の少ないトルエンが好ましく、使用量は、非プロトン性溶媒の0.1~0.5重量比(10~50重量%)の範囲が好ましい。芳香族炭化水素の使用量が上記の範囲未満であると共沸蒸留による水の除去効果が低下し、さらに、ジイミドジカルボン酸の生成促進も低下する。芳香族炭化水素の使用量が上記の範囲を超えると反応中間体の芳香族アミドカルボン酸や生成したジイミドジカルボン酸が析出してしまいうおそれがある。反応中に芳香族炭化水素は水と共沸させ、系外に流出させる。このため、溶媒中の芳香族炭化水素量が減少するおそれがある。従って、反応系内に存

在する芳香族炭化水素溶媒量を一定割合に維持するために、例えばコック付きの水分定量受器等を用いて系外に流出した溶媒を水と分離した後に系内に戻したり、補充する方法等を行うことが好ましい。

【0019】本発明での反応条件は、はじめに、シロキサジアミンを含有するジアミンと無水トリメリット酸の反応において、50~90℃で反応させなければならない。そしてこの反応の後、水と共沸可能な芳香族炭化水素を投入し、水と共沸する温度で反応させる。このときの反応温度は芳香族炭化水素量やコック付きの水分定量受器の容量によって変化するが、特に、120~180℃で反応させる。反応は、反応系で水が副生しなくなるまで行われ、特に、水が理論量留去していることを確認することが好ましい。

【0020】反応溶液は芳香族炭化水素を含んだ状態でもよいが、上記の反応後、温度を上げて芳香族ジイソシアネートと反応させるため、さらに温度を上げて芳香族炭化水素を留去してから次の反応を行うことが好ましい。得られたジイミドジカルボン酸の混合物は、芳香族ジイソシアネートと反応させることでポリアミドイミドを生成することができる。本発明で用いる一般式(4式)で示される芳香族ジイソシアネートとして具体的には、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略す)、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、o-, m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジアミン等が例示できる。また、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネートなどのイソシアネートを単独または組み合わせて用いることができる。特にMDIは、分子構造においてイソシアネート基が離れており、ポリアミドイミドの分子中におけるアミド基やイミド基の濃度が相対的に低くなり、溶解性が向上するため好ましい。

【0021】また、本発明でジイミドジカルボン酸を含む混合物を、芳香族ジイソシアネートと反応させる際には、塩基性触媒の存在下で行うと反応が促進され、より低い温度で重合が行えるので、副反応が起こりにくく、高分子量体のポリアミドイミドを得ることが出来る。ここで用いる塩基性触媒としては、一般式(5式)で示されるトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリ(2-エチルヘキシル)アミン、トリオクチルアミン等が例示され、その他にピリジン、3,5-ジメチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、2,6-ジブチルピリジン、2,6-トリ(2-エチルヘキシル)ピリジン、トリアリルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン等の塩基性触媒等も使用することが出来る。特に一般式(4式)で示されるトリエチルアミンは、重合反応を促進するのに適当な塩基性をもち、かつ沸点が低いため重合後、加熱あるいは減圧すること

によって容易に除去することができることのために好ましい。反応温度は、低いと反応時間が長くなることや、高すぎるとイソシアネート同士で反応するのでこれらを防止するため、70～180℃で反応させることが好ましい。次に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】（実施例1）環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010（信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445）17.8g（0.02モル）、芳香族ジアミンとしてm-トルイレンジアミン9.8g（0.08モル）、TMA（無水トリメリット酸）40.4g（0.21モル）、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）226gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約3.6ml以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族ジイソシアネートとしてMDI（4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート）28.8g（0.115モル）、トリエチルアミン1.5g（0.015モル）を投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。

【0023】この溶液ワニスを手板に塗布し150℃で30分乾燥した後、フィルムを手板からはがして、さらに180℃で1時間加熱し、厚さ約100μmのシロキサン含有ポリアミドイミドのフィルムを得た。そしてこのフィルムのガラス転移温度を測定した。また、得られたシロキサン含有ポリアミドイミドの分子量、乾燥性を測定しそれらの結果を表1に示した。ガラス転移温度は得られたフィルムを用いDVE広域動的粘弾性測定装置（測定周波数10Hz）によりtanδの最大値の値を用いた。樹脂の乾燥性は、溶液ワニスをガラス板に塗布して、150℃で30分間乾燥を行い、得られたフィルムの残存溶剤分を測定することで評価した。分子量は得られたワニス50mgを採取し、ジメチルホルムアミド/テトラヒドロフラン=1/1（容量比、リン酸0.06M、臭化リチウム0.03M含有）溶液5mlを加えGPCにより測定し、標準ポリスチレンに換算して求めた。

【0024】（実施例2）環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010（信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445）44.5g（0.05モル）、芳香族ジアミンとしてm-トルイ

レンジアミン6.1g（0.05モル）、TMA（無水トリメリット酸）40.4g（0.21モル）、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）280gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約3.6ml以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族ジイソシアネートとしてMDI（4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート）28.8g（0.115モル）、トリエチルアミン1.5g（0.015モル）を投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。この溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に示した。

【0025】（実施例3）環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010（信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445）71.2g（0.08モル）、芳香族ジアミンとしてm-トルイレンジアミン2.4g（0.02モル）、TMA（無水トリメリット酸）40.4g（0.21モル）、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）334gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約3.6ml以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族ジイソシアネートとしてMDI（4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート）28.8g（0.115モル）、トリエチルアミン1.5g（0.015モル）を投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。この溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に示した。

【0026】（実施例4）環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010（信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445）44.5g（0.05モル）、芳香族ジアミンとしてビス（4-アミノフェニル）スルホン12.4g（0.05モル）、TMA（無水トリメリット酸）40.4g（0.21モル）、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）280gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてト

ルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約3.6ml以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族ジイソシアネートとしてMDI (4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート) 28.8g (0.115モル)、トリエチルアミン1.5g (0.015モル) を投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。この溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に示した。

【0027】(実施例5) 環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445) 44.5g (0.05モル)、芳香族ジアミンとしてm-トルイレンジアミン6.1g (0.05モル)、TMA (無水トリメリット酸) 40.4g (0.21モル)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 280gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約3.6ml以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族ジイソシアネートとしてMDI (4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート) 28.8g (0.115モル)、を投入し、トリエチルアミンを添加することなく、170℃で4時間反応させた。反応終了後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。この溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に示した。

【0028】(比較例1) 実施例2の比較例として、芳香族ジアミンを用いずに同様の合成を行い、特性を評価した。環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445) 44.5g (0.05モル)、TMA (無水トリメリット酸) 20.2g (0.105モル)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 185gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約1.8ml以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液

を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族ジイソシアネートとしてMDI (4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート) 14.4g (0.0575モル)、トリエチルアミン0.75g (0.0075モル) を投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。この溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に示した。

【0029】(比較例2) 実施例1~4の比較例として、シロキサジアミンを用いずに同様の合成を行い、特性を評価した。環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、芳香族ジアミンとしてm-トルイレンジアミン6.1g (0.05モル)、TMA (無水トリメリット酸) 20.2g (0.105モル)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 280gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約1.8ml以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族ジイソシアネートとしてMDI (4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート) 14.4g (0.0575モル)、トリエチルアミン0.75g (0.0075モル) を投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。この溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に示した。

【0030】(比較例3) 実施例2の比較例として、芳香族ジアミンとして2つのエーテル結合を持つBAPP (2, 2-ビス

【4-(4-アミノフェノキシ)フェニル】プロパン) を用いて同様の合成を行い、特性を評価した。環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、シロキサジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445) 44.5g (0.05モル)、芳香族ジアミンとしてBAPP 20.5g (0.05モル)、TMA (無水トリメリット酸) 40.4g (0.21モル)、NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 249gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。そしてトルエン100mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約3.6ml以上たまっていること、水の流出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている流出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去し

た。その後、溶液を室温に戻し、水分定量受器をはずし、芳香族ジイソシアネートとしてMDI（4，4-ジフェニルメタンジイソシアネート）28.8g（0.115モル）、トリエチルアミン1.5g（0.015モル）を投入し、110℃で4時間反応させた。反応終了

後、シロキサン含有ポリアミドイミドのNMP溶液を得た。この溶液を実施例1と同様にフィルムにし、特性を表1に示した。

【0031】

【表1】

配合と特性									
	配合 (モル)				特性				
	シロキサン ジアミン	芳香族ジアミン	TMA	MDI	TEA	分子量 (Mw)	T _g (℃)	乾熱性 (%)	
実施例1	0.02	トルイレンジアミン	0.08	0.21	0.115	0.015	72000	245	7.2
実施例2	0.05	トルイレンジアミン	0.05	0.21	0.115	0.015	68000	215	3.2
実施例3	0.08	トルイレンジアミン	0.02	0.21	0.115	0.015	66000	185	1.0
実施例4	0.05	ビス(4-アミノフェニル)スルホン	0.05	0.21	0.115	0.015	70000	220	3.5
実施例5	0.05	トルイレンジアミン	0.05	0.21	0.115	—	25000	215	3.2
比較例1	0.05	—	—	0.105	0.0575	0.0075	68000	130	0.9
比較例2	—	トルイレンジアミン	0.05	0.105	0.0575	0.0075	75000	265	12.3
比較例3	0.05	BAPP	0.05	0.21	0.115	0.115	70000	195	3.0

【0032】表1の実施例1～5はいずれも本発明で得られたシロキサン含有ポリアミドイミドであり、それぞれ芳香族ジアミンを用いずに合成した比較例1に比べて、高いガラス転移温度を示した。また、実施例2のシロキサン含有ポリアミドイミドは、同じモル配合比で、芳香族ジアミンとして2つのエーテル基を有するBAPPを用いた比較例3よりも高いガラス転移温度を示した。また、実施例1～5のいずれも、シロキサジアミンを用いずに合成した比較例2に比べて、含有したシロキサン量に応じて優れた乾燥性を示した。さらに、トリエチルアミン触媒を用いて合成した実施例2のシロキサン含有ポリアミドイミドは、触媒を用いずに合成した実施例5に比べて分子量が高くなった。

【0033】

【発明の効果】本発明になるシロキサン含有ポリアミド

イミド及びその製造方法並びにそれを含む溶液ワニス
は、耐熱性が要求されるワニス、接着剤及び接着フィルム等に使用でき、塗料分野、配線板・電気分野、自動車分野、建築・建材分野等に幅広く使用することができる。そして、それは従来の樹脂に比べて、耐熱性、乾燥性、フィルム成形性、電気特性のいずれにも優れ、また、溶媒に可溶であるため、ろ過や精製工程が不要であり、分子量の大きいシロキサン含有ポリアミドイミドが工業的に有利に製造できる。さらにシロキサンの含有量によって高い製膜性を維持したまま、弾性率や電気特性などの物性のコントロールが可能となり、特に高温での機械特性に優れた材料として用いることができる。さらにワニスをフィルムとして層間絶縁性の接着剤として使用した場合、加熱による機械特性の低下を防ぎ、層間絶縁抵抗や接続信頼性が向上する。

フロントページの続き

(72)発明者 熊倉 俊寿

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J038 DG171 DG261 DG281 GAO2
GA08 GA09 GA12 GA13 GA15
MA08 MA13 NA14 NA17
4J040 EF161 EF281 EF301 GA03
GA06 GA22 GA25 GA29 JA02
JA09 JB02 LA02 LA08 LA09
NA12 NA16 NA19 QA01
4J043 PA04 PA09 PC015 QB15
QB32 QB58 RA06 RA35 SA06
SA11 SA42 SA43 SA44 SA47
SA51 SA52 SA53 SA85 SB01
SB02 TA11 TA12 TA13 TA21
TA44 TA46 TA66 TA67 TA68
TA78 TB01 TB02 UA041
UA081 UA121 UA122 UA131
UA132 UA142 UA152 UA261
UA262 UA342 UA432 UA761
UB011 UB012 UB021 UB022
UB061 UB062 UB121 UB122
UB131 UB132 UB151 UB152
UB301 UB302 UB351 UB352
UB401 UB402 VA011 VA022
VA032 VA041 VA051 VA062
VA072 VA081 WA07 WA09
WA16 WA22 XA03 XA14 XA16
XA19 XB14 XB19 XB20 XB34
XB35 ZA21 ZA32 ZA33 ZB01
ZB03 ZB11 ZB50